

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320779

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) IntCl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-131419

(22) 出願日 平成6年(1994)5月20日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

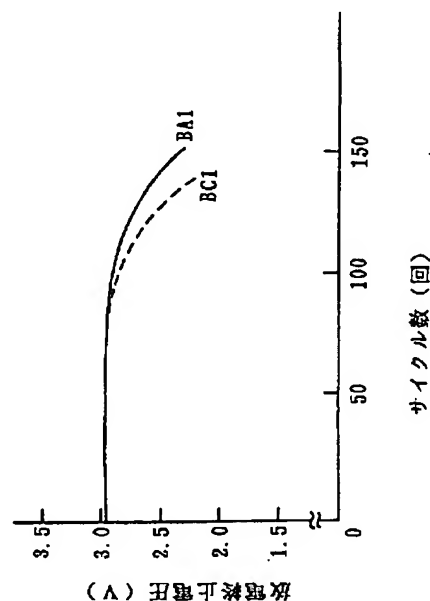
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウムを活性物質とする負極と、正極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液にメチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チアントレン又は1, 8-ジスルフィドナフタレン等のスルフィドが添加されている。

【効果】 非水電解液にスルフィドが添加されているので、非水電解液の分解劣化が起りにくく、このため保存特性、充放電サイクル特性等の電池特性に優れる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを活性物質とする負極と、正極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液にスルフィドが添加されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】前記スルフィドが、メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チアントレン又は1, 8-ジスルフィドナフタレンである請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】前記非水電解液に前記スルフィドが $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットル添加されている請求項1又は2記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非水電解液電池に係わり、詳しくは正極側における非水電解液中の溶媒の分解劣化に起因する、保存特性、充放電サイクル特性などの低下を防止することを目的とした当該非水電解液の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム電池等の非水電解液電池が、ニッケル・カドミウム電池の如き含水電解液を使用した電池と異なり、水の分解電圧を考慮する必要がないため通常3V以上の高電圧設計が可能であるなどの理由から、脚光を浴びつつある。

【0003】而して、かかる高電圧型の非水電解液電池の正極活性物質としては、一般にマンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブなどの金属の酸化物又はこれらの金属を二種以上含有する複合酸化物が使用されている。

【0004】しかしながら、上記金属酸化物又は複合酸化物は、非水電解液と反応し易く、このため電池を保存している間に非水電解液中の溶媒が分解し、その分解生成物（重合物など）が電極上に付着し、その結果保存後の電池の内部インピーダンスが上昇して放電特性が低下したり、二次電池の場合には、さらに充放電サイクル特性が低下したりするという問題があった。因みに、このような溶媒の分解反応は、正極が高電位となる充電末期又は過充電時に顕著に起こる。

【0005】上述の溶媒の分解を抑制して保存特性及び充放電サイクル特性の向上を図るべく、例えばテトラヒドロフラン（THF）、1, 3-ジオキソラン（DOXL）等の環状エーテルの水素原子の一部をアルキル基などで置換して、2-メチルテトラヒドロフラン（2Me-THF）、4-メチル-1, 3-ジオキソラン（4Me-DOXL）等として安定化させる試みが従来行われている（J. L. Goldman, R. M. Mank, J. H. Young and V. R. Koch: J. Electrochem. Soc., 127, 1461 (1980)）。

2

【0006】しかしながら、このような環状エーテルのアルキル化による改質によっても、非水電解液を十分に安定化させることは難しく、充電末期等に高電位となる正極側における非水電解液（溶媒）の分解反応を有効に抑制するには至っていないのが実情である。特に、二次電池の場合は、過充電時に、正極上で炭酸ガスなどの発生を伴った溶媒の分解反応が急激に進行し、充放電サイクル特性が著しく低下するという問題が指摘されていた。

【0007】本発明は、上述の問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、保存特性、充放電サイクル特性等の電池特性に優れた非水電解液電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、リチウムを活性物質とする負極と、正極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液にスルフィドが添加されてなる。

【0009】本発明におけるスルフィド（チオエーテル）としては、メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チアントレン、1, 8-ジスルフィドナフタレンが例示される。スルフィドは、一種単独を添加してもよく、必要に応じて二種以上を添加してもよい。

【0010】スルフィドの好適な添加割合は、非水電解液に対して $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/リットルである。 $1 \times 10^{-3}$ モル/リットル未満の場合は、有意な添加効果が得られず、一方 $1 \times 10^{-2}$ モル/リットルを越えた場合は、非水電解液のイオン伝導性が低下する。

【0011】本発明における負極は、リチウムを活性物質とする。リチウムを活性物質とする負極材料としては、金属リチウムや、黒鉛、コークス、有機物焼成体、リチウム合金等のリチウムを吸蔵放出可能な物質が挙げられる。リチウムを吸蔵放出可能な物質としては、高容量化の可能性のある点で黒鉛が特に好ましい。

【0012】本発明における正極材料（活性物質）としては、例えば、3V以上の電池電圧を有する非水電解液電池において従来使用されている、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブなどの金属の酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  など）又はこれらの金属を二種以上含有する複合酸化物（ $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ （但し、 $0 < x < 1$ ）など）が挙げられる。

【0013】本発明の効果は、電位が高く非水電解液の分解劣化を誘起し易い高電位型の正極材料を使用した場合に顕著に発現されるが、非水電解液への添加剤として使用されるスルフィドは、過充電時に正極が高電位となったときの非水電解液の分解劣化を抑制する機能も有するので、本発明における正極材料は常態時（保存時又は通常の充電時）において3V以上の高電位を示す上述し

3

た材料に必ずしも限定されない。

【0014】本発明は、保存特性、充放電サイクル特性等の電池特性に優れた非水電解液電池を得るために非水電解液にスルフィドを添加して分解劣化し難くした点に特徴を有する。それゆえ、電池を構成する他の部材については特に制限されず、非水電解液電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を特に制限無く使用することが可能である。

【0015】例えば、非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの比較的沸点の低い溶媒との混合溶媒が挙げられる。

【0016】また、非水系電解液の溶質としては、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、ヘキサフルオロヒ酸リチウム ( $\text{LiAsF}_6$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム ( $\text{LiSbF}_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) が例示される。

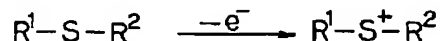
【0017】

【作用】本発明電池においては、非水電解液にスルフィドが添加されているので、長期間保存したり過充電したりしても、正極上において非水電解液が分解しにくい。この理由は、次のように推察される。

【0018】すなわち、スルフィド ( $\text{R}^1-\text{S}-\text{R}^2$ ;  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各独立してアルキル基又は置換基を有することあるフェニル基) は、充電などにより正極電位が高くなると正極側で酸化されて、下記の化1に示すスルフィドカチオンを生成する。そして、このスルフィドカチオンへの酸化反応が非水電解液の溶媒の酸化反応 (分解反応) に優先して起こる。換言すれば、スルフィドが犠牲 (ダミー) となって酸化され非水電解液中の溶媒の分解を抑制するのである。なお、スルフィドは酸化還元反応の可逆性に優れるため、生成したスルフィドカチオンは非水電解液中を拡散し、下記の化2に示すように負極側で還元されて、再びもとのスルフィドに戻り、正極側における酸化反応のダミーとして繰り返し利用される。

【0019】

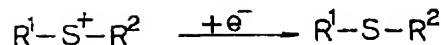
【化1】



【0020】

【化2】

4



【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0022】(実施例1) 扁平型の非水電解液二次電池を作製した。

10 【0023】(正極) 正極活物質として、二酸化マンガンを  $375^\circ\text{C}$  で加熱処理したものを使用し、これと、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを重量比  $85:10:5$  で混合し、次いでこの混合物を加圧成形した後、 $250^\circ\text{C}$  で加熱処理して円板状の正極を作製した。

【0024】(負極) リチウム-アルミニウム合金を用いた。

20 【0025】(非水電解液) エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) と1, 2-ジメトキシエタン (DME) との体積比  $5:3:2$  の混合溶媒に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) を1モル/リットルの割合で溶かした溶液に、さらに1, 8-ジスルフィドナフタレンを0.01モル/リットルの割合で添加して非水電解液を調製した。

【0026】(電池の作製) 以上の正負両極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1 (外径: 20mm、厚み: 2.5mm) を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜 (セラニーズ社製、商品名「セルガード」) を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0027】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1, 2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックリング8などからなる。

【0028】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両極缶4, 5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

40 【0029】(実施例2) エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) とエトキシメトキシエタン (EME) との体積比  $5:3:2$  の混合溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を1モル/リットルの割合で溶かした溶液に、さらに1, 8-ジスルフィドナフタレンを0.01モル/リットルの

5

割合で添加して非水電解液を調製し、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA2を作製した。

【0030】(実施例3) 非水電解液の調製において、1, 8-ジスルフィドナフタレンに代えてメチルフェニルスルフィドを0.01モル/リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA3を作製した。

【0031】(実施例4) 非水電解液の調製において、1, 8-ジスルフィドナフタレンに代えてジフェニルスルフィドを0.01モル/リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA4を作製した。

【0032】(実施例5) 非水電解液の調製において、1, 8-ジスルフィドナフタレンに代えてチアントレンを0.01モル/リットル添加したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA5を作製した。

【0033】(比較例1) 非水電解液の調製において、1, 8-ジスルフィドナフタレンを添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0034】(比較例2) 非水電解液の調製において、1, 8-ジスルフィドナフタレンを添加しなかったこと以外は実施例2と同様にして、比較電池BC2を作製した。

10

20

\*

6

\*【0035】〔充放電サイクル試験〕常温(25°C)下、2mAで充電終止電圧3.5Vまで充電した後、2mAで4時間放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の各サイクルにおける放電終止電圧を調べた。なお、放電時間内に放電電圧が2.4Vに達した時点各電池の寿命と判断し、その時点で充放電サイクル試験を終了した。結果を図2、図3及び図4に示す。

【0036】図2～図4は、縦軸に各サイクルにおける放電終止電圧(V)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフであり、これらの図より、非水電解液にスルフィドを添加した本発明電池BA1～BA5は、スルフィドを添加しなかった比較電池BC1及びBC2に比し、非水電解液の分解劣化が少ないために、各サイクルにおける放電終止電圧が高く、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0037】〔過充電特性〕本発明電池BA1及び比較電池BC1をそれぞれ10個づつ作製し、各電池の電池電圧を通常の充電終止電圧よりも高電圧である4Vに20日間保持し(過充電状態)、そのときの各電池の内部インピーダンス及び電池厚みの変化を調べた。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

電池	内部インピーダンス(Ω)		厚み(mm)	
	初期	20日後	初期	20日後
BA1	5～7	11～14	2.96～2.99	2.99～3.02
BC1	5～7	18～25	2.95～2.99	3.02～3.11

【0039】表1に示すように、本発明電池BA1は、比較電池BC1に比し、電解液の分解劣化が少ないために過充電状態での内部インピーダンスの上昇や電池厚みの増加が総じて小さく、信頼性が高いことが分かる。

【0040】叙上の実施例では、本発明を扁平角型の非水電解液電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、電池の形状は特に限定されず、円筒型、角型など種々の形状の非水電解液電池に適用し得るものである。

【0041】また、上記実施例では、本発明を二次電池に適用する場合について説明したが、本発明電池の過充電状態での内部インピーダンスの上昇や電池厚みの増加が小さいことから、本発明は過充電状態で保存されるメモリーバックアップ用の一次電池などにも好適に適用し得るものである。

【0042】

【発明の効果】本発明電池は、非水電解液にスルフィドが添加されているので、非水電解液の分解劣化が起こりにくく、このため保存特性、充放電サイクル特性等の電池特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏す

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作製した扁平型の非水電解液電池の断面図である。

【図2】実施例で作製した本発明電池BA1及び比較電池BC1の各サイクルにおける放電終止電圧を示したグラフである。

【図3】実施例で作製した本発明電池BA2及び比較電池BC2の各サイクルにおける放電終止電圧を示したグラフである。

【図4】実施例で作製した本発明電池BA3～BA5及び比較電池BC1の各サイクルにおける放電終止電圧を示したグラフである。

【符号の説明】

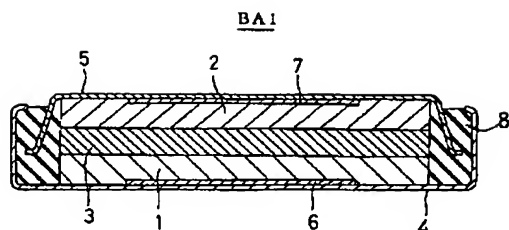
BA1 非水電解液電池

1 正極

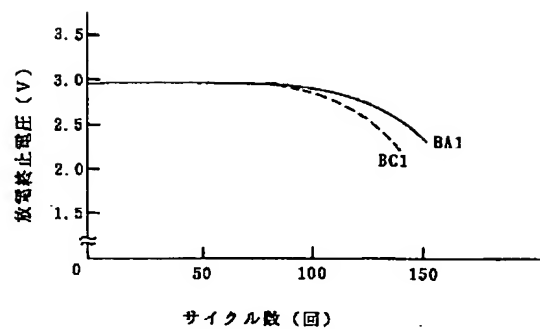
2 負極

3 セパレータ

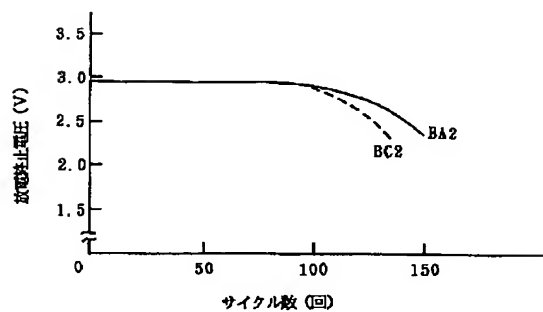
【図1】



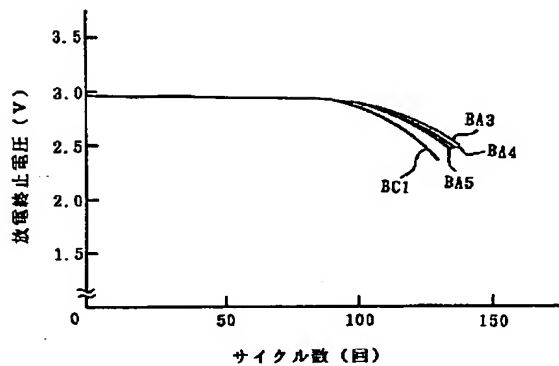
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 祐司  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内